

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-114252

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/314

H01L 21/31

H01L 21/768

(21)Application number : 10-297614

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 05.10.1998

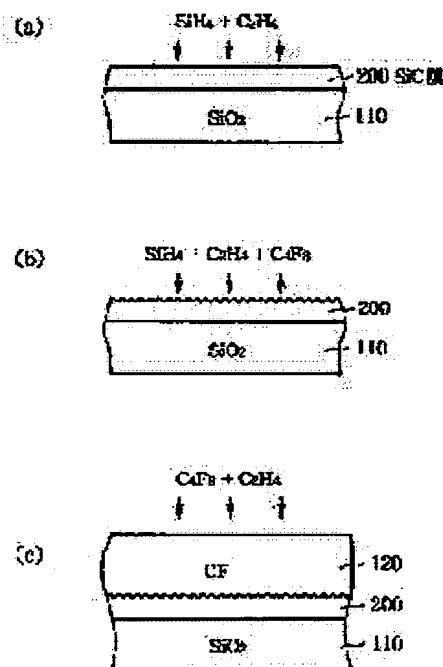
(72)Inventor : ENDO SHUNICHI

## (54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve adhesion at an insulation film comprising silicon, a metallic wiring layer, and a fluorine added carbon film by providing a close contact layer between them.

**SOLUTION:** Film forming gas for an SiC film, such as SiH<sub>4</sub> gas and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas are formed into plasma, and an SiC film 200 of close contact layer is formed in an upper surface of SiO<sub>2</sub> 110. Then, SiH<sub>4</sub> gas, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> gas and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas are introduced, and a switching process of film formation gas is executed for about one second. Then, film forming gases of a CF film such as C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> gas and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gas are formed to plasma and a CF film 120 is formed in an upper surface of the SiC film 200. According to this method, both the film forming gases of an SiC film and a CF film exist in a switching process of film forming gas in this way, therefore, Si and C are combined in an area near a boundary between the SiC film 200, and the CF film 120 across both the films and adhesion between the films is improved. As a result, adhesion between the SiO<sub>2</sub> film 110 and the CF film 120 is enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-114252

(P2000-114252A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L	21/314	H 0 1 L	21/314
	21/31		21/31
	21/768		21/90
			A 5 F 0 3 3
			M 5 F 0 4 5
			C 5 F 0 5 8
			K

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-297614

(22) 出願日 平成10年10月5日 (1998. 10. 5)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 遠藤 俊一

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(74) 代理人 100091513

弁理士 井上 俊夫

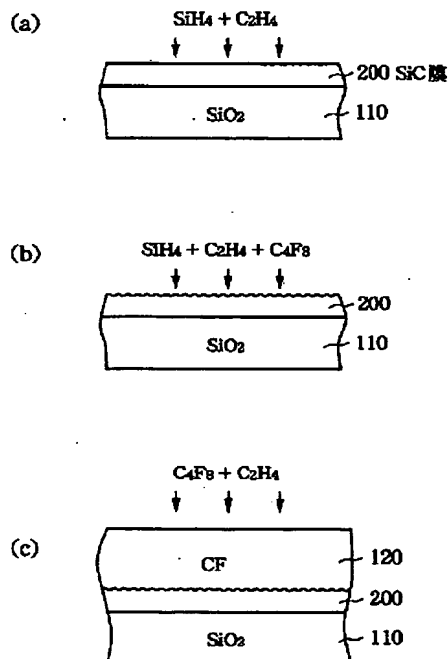
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を含む絶縁膜や金属配線層とフッ素添加カーボン膜との間に密着層を設けることにより、両者の間の密着性を高めること。

【解決手段】 SiC膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスをプラズマ化してSiO<sub>2</sub> 110の上面に密着層であるSiC膜200を形成する。次いでSiH<sub>4</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスとC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスを導入して成膜ガスの切換え工程を1秒程度行う。続いてCF膜の成膜ガス例えばC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスをプラズマ化してSiC膜200の上面にCF膜120を形成する。このようにすると成膜ガスの切換え工程ではSiC膜とCF膜の両方の成膜ガスが存在するので、SiC膜200とCF膜120との境界付近に両方の膜に跨がってSiとCの結合ができてこれらの膜の間の密着性が高められ、結果としてSiO<sub>2</sub> 膜110とCF膜120との間の密着性が高められる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜と、

前記第1の絶縁膜の一面側に設けられたケイ素を含む第2の絶縁膜と、

前記第1の絶縁膜と第2の絶縁膜との間の剥離を抑えるために、これらの膜の間に設けられた密着層と、を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜と、

前記第1の絶縁膜の一面側に設けられた金属の配線層と、

前記第1の絶縁膜と配線層との間の剥離を抑えるために、これらの膜の間に設けられた密着層と、を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 前記密着層はケイ素と炭素とを含む膜よりなることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置。

【請求項4】 前記密着層はケイ素と窒素とを含む膜よりなることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置。

【請求項5】 前記密着層は、ケイ素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素とを含む膜とを積層してなり、前記密着層のケイ素と炭素とを含む膜側には前記第1の絶縁膜が設けられ、ケイ素と窒素とを含む膜側には前記第2の絶縁膜が設けられることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置。

【請求項6】 前記密着層は、ケイ素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素とを含む膜とをこの順番に積層してなり、前記密着層のケイ素と炭素とを含む膜側には前記第1の絶縁膜が設けられ、ケイ素と窒素とを含む膜側には前記第2の絶縁膜が設けられることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置。

【請求項7】 前記密着層は、ケイ素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素とを含む膜と、ケイ素と炭素とフッ素とを含む膜とをこの順番に積層してなり、前記密着層のケイ素と炭素とフッ素とを含む膜側には前記第1の絶縁膜が設けられ、ケイ素と窒素とを含む膜側には前記第2の絶縁膜が設けられることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置。

【請求項8】 前記密着層は、ケイ素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素と窒素とを含む膜と、ケイ素と炭素とを含む膜と、ケイ素と炭素とフッ素とを含む膜と、炭素とフッ素とを含む膜とをこの順番に積層してなり、前記密着層の炭素とフッ素とを含む膜側には前記第1の絶縁膜が設けられ、ケイ素と窒素とを含む膜側には前記第2の絶縁膜が設けられることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置。

【請求項9】 前記ケイ素と窒素とを含む膜は、窒素の

原子数に対するケイ素の原子数の比が1.5以上であることを特徴とする請求項4, 5, 6, 7又は8記載の半導体装置。

【請求項10】 真空容器内において第1の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりケイ素を含む絶縁膜の一面に密着層を形成する第1の成膜工程と、真空容器内において炭素とフッ素とを含む第2の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記密着層の一面にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を形成する第2の成膜工程と、

第1の成膜工程と第2の成膜工程との間に行われ、真空容器内にて第1の成膜ガスの一部のプラズマが発生しているときに、当該真空容器内に第2の成膜ガスを導入する成膜ガスの切換え工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 真空容器内において成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりケイ素を含む絶縁膜の一面に密着層を形成する工程と、

前記真空容器と同じ真空容器内において炭素とフッ素とを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記密着層の一面にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜の一部を形成する工程と、

前記真空容器と異なる真空容器内において炭素とフッ素とを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記フッ素添加カーボン膜の一面にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いた半導体装置及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 $n$ 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】この層間絶縁膜の代表的なものとしてシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ち $\text{SiO}_2$ 膜は比誘電率がおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が3.5である $\text{SiOF}$ 膜の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜(以下「CF膜」という)に注目している。

【0004】このようなCF膜は例えば電子サイクロトロン共鳴によりプラズマを発生させるプラズマ装置を用い、例えばアルゴンガスをプラズマガス、炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含むガスを成膜ガスとして用いて、成膜ガスをプラズマ化することにより成膜される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで実際の半導体デバイスでは、前記CF膜を、SiO<sub>2</sub>膜や窒化シリコン膜等のシリコン系の絶縁膜やアルミニウム(Al)や銅(Cu)等の配線層と積層する場合も想定されるが、これらシリコン系絶縁膜等に直接CF膜を成膜すると、CF膜はテフロン(ポリテトラフルオロエチレン)に似た構造であって、前記シリコン系絶縁膜や金属との密着性が低く、両者の間で剥離が生じてしまうという問題やシリコン系絶縁膜等はフッ素に弱いため、CF膜を成膜するとシリコン系絶縁膜等の表面がエッチングされ、損傷してしまうという問題が予想される。このため本発明者は炭化ケイ素膜を密着層として用いて、シリコン系絶縁膜等とCF膜との密着性を高めることを検討している。

【0006】この場合一般的には、例えば上述のプラズマ装置において、炭化ケイ素膜の成膜ガスをプラズマ化して例えばSiO<sub>2</sub>膜上に炭化ケイ素膜を形成し、次いでCF膜の成膜ガスをプラズマ化して炭化ケイ素膜上にCF膜を形成することにより、SiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間に炭化ケイ素膜を形成することができるが、本発明者はさらにSiO<sub>2</sub>膜等とCF膜との密着性を高めるための手法を検討している。本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、CF膜を絶縁膜として用いて半導体装置を構成する場合に、当該CF膜とシリコン系絶縁膜や金属配線層との密着性を高めることのできる半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】このため本発明の半導体装置は、フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜の一面側に形成されたケイ素を含む第2の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜と第2の絶縁膜との間の剥離を抑えるために、これらの膜の間に設けられた密着層と、を含むことを特徴とする。また本発明の半導体装置は、フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜の一面側に形成された金属の配線層と、前記第1の絶縁膜と配線層との間の剥離を抑えるために、これらの膜の間に設けられた密着層と、を含むことを特徴とする。

【0008】ここで前記密着層としては、ケイ素と炭素とを含む膜や、ケイ素と窒素とを含む膜、ケイ素と窒素とを含む膜とケイ素と炭素とを含む膜とを積層してなる膜、ケイ素と窒素とを含む膜とケイ素と炭素と窒素とを

含む膜とケイ素と炭素とを含む膜とをこの順番に積層してなる膜、ケイ素と窒素とを含む膜とケイ素と炭素と窒素とを含む膜とケイ素と炭素とを含む膜とケイ素と炭素とフッ素とを含む膜とをこの順番に積層してなる膜、ケイ素と窒素とを含む膜とケイ素と炭素と窒素とを含む膜とケイ素と炭素とを含む膜とケイ素と炭素とフッ素とを含む膜とをこの順番に積層してなる膜等を用いることができ、前記ケイ素と窒素とを含む膜は、窒素の原子数に対するケイ素の原子数の比が1.5以上のものを用いることが望ましい。

【0009】また本発明の半導体装置の製造方法は、真空容器内において第1の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりケイ素を含む絶縁膜の一面に密着層を形成する第1の成膜工程と、真空容器内において炭素とフッ素とを含む第2の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記密着層の一面にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を形成する第2の成膜工程と、第1の成膜工程と第2の成膜工程との間に行われ、真空容器内にて第1の成膜ガスの一部のプラズマが発生しているときに、第2の成膜ガスを当該真空容器内に導入する成膜ガスの切換え工程と、を含むことを特徴とする。

【0010】また真空容器内において成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりケイ素を含む絶縁膜の一面に密着層を形成する工程と、前記真空容器と同じ真空容器内において炭素とフッ素とを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記密着層の一面にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜の一部を形成する工程と、前記真空容器と異なる真空容器内において炭素とフッ素とを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記フッ素添加カーボン膜の一面にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の半導体装置は層間絶縁膜としてCF膜を用い、当該CF膜とSiO<sub>2</sub>膜等のケイ素を含む絶縁膜や金属配線層とを積層して形成する際、これらの間の剥離を抑えるためにSiO<sub>2</sub>膜等とCF膜との間に密着層を形成するものであり、本実施の形態では密着層としてケイ素(Si)と炭素(C)とを含む炭化ケイ素膜(以下「SiC膜」という)を用い、SiC膜とCF膜とを実質的に連続して成膜することに特徴がある。ここで本発明で用いられるSiC膜はSiとCとを成分として含むものであることを意味しており、SiとCとの成分が1対1の割合であることを意味するものではない。

【0012】先ず本発明の半導体装置の製造に用いられるプラズマ成膜装置の一例について図1に基づいて説明すると、この装置は例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状の第1の真空室21

と、この下方に連通させて連結され、第1の真空室21よりは口径の大きい筒状の第2の真空室22とからなる。なおこの真空容器1は接地されてゼロ電位になっている。

【0013】この真空容器2の上端は開口されて、この部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのマイクロ波を発生する高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24にて発生したマイクロ波を例えばTEモードにより導波管25で案内して、またはTEモードにより案内されたマイクロ波を導波管25でTMモードに変換して、透過窓23から第1の真空室21内へ導入し得るようになっている。

【0014】第1の真空室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したガスノズル31が設けられると共に、このガスノズル31には例えば図示しないプラズマ生成用ガス源が接続されており、第1の真空室21内の上部にプラズマ生成用ガス例えばArガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。

【0015】前記第2の真空室22内には、前記第1の真空室21と対向するように被処理体をなす半導体ウェハ（以下「ウェハ」という）10の載置台4が設けられている。この載置台4は表面部に静電チャック41を備えており、この静電チャック41の電極には、ウェハを吸着する直流電源（図示せず）の他、ウェハにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように高周波電源部42が接続されている。

【0016】一方前記第2の真空室22の上部即ち第1の真空室21と連通している部分にはリング状の成膜ガス供給部5が設けられており、この成膜ガス供給部5は、ガス供給管51及びガス供給管52から成膜ガスが夫々供給され、これらのガスが内周面のガス穴53から真空容器2内に供給されるように構成されている。

【0017】前記第1の真空室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて例えばリング状の主電磁コイル26が配置されると共に、第2の真空室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル27が配置されている。また第2の真空室22の底部には例えば真空室22の中心軸に対称な2個所の位置に各々排気管28が接続されている。

【0018】次に上述の装置にて実施される本発明方法について説明する。まず真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、ケイ素を含む第1の絶縁膜例えばSiO<sub>2</sub>膜110の表面にアルミニウム配線が形成されたウェハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台4上に載置し、静電チャック41により静電吸着して、図2(a)に示すようにSiO<sub>2</sub>膜110の表面へのSiC膜20

0の成膜を行う（第1の成膜工程）。

【0019】つまりゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管28より内部雰囲気気を排気して所定の真空度まで真空引きし、真空容器2内を所定のプロセス圧例えば0.1Paに維持すると共に、プロセス温度を例えば400℃に調整した状態で、まずガスノズル31から第1の真空室21内へArガスを例えば150sccmの流量で導入し、成膜ガス供給部5から第1の成膜ガスであるSiC膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスを夫々例えば30sccm、20sccmの流量で第2の真空室22内へ導入する。そして高周波電源部24から2.45GHz、2.4kWの高周波（マイクロ波）を供給し、かつ高周波電源部42により載置台4に13.56MHz、0kWのバイアス電圧を印加する。

【0020】このようにすると高周波電源部24からのマイクロ波は導波管25を通して真空容器2の天井部に至り、ここの透過窓23を透過して第1の真空室21内へ導入される。また真空容器2内には主電磁コイル26及び補助電磁コイル27により第1の真空室21の上部から第2の真空室22の下部に向かうミラー磁界が形成され、例えば第1の真空室21の下部付近にて磁場の強さが875ガウスとなる。

【0021】こうして磁場とマイクロ波との相互作用により電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。またこのようにArガスのプラズマを生成させることにより、プラズマが安定化する。こうして発生したプラズマ流は、第1の真空室21より第2の真空室22内に流れ込んで行き、ここに供給されているSiH<sub>4</sub>、ガスやC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスを活性化（プラズマ化）して活性種（プラズマ）を形成し、これによりSiO<sub>2</sub>膜110上にSiC膜200を成膜する。

【0022】このようにしてSiC膜の成膜工程を例えば3秒行った後、成膜ガスの切換え工程を行う（図2(b)参照）。つまり高周波電力（高周波電源部24）を2.4kW、バイアス電力（高周波電源部42）を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、Arガス、SiH<sub>4</sub>、ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガス、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガスを夫々150sccm、30sccm、20sccm、80sccmの流量で導入して、前記電子サイクロトロン共鳴によりSiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスとをプラズマ化して約1秒間成膜ガスの切換え工程を行う。ここでArガスはプラズマ生成用ガス、SiH<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスはSiC膜の成膜ガス、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスはCF膜の成膜ガス（第2の成膜ガス）である。

【0023】この後図2(c)に示すようにCF膜の成膜工程（第2の成膜工程）を行う。つまり高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状をミ

ラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、ArガスとC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々150sccm、80sccm、20sccmの流量で導入して、前記電子サイクロトロン共鳴により前記成膜ガスをプラズマ化する。一方プラズマイオンであるArイオンをプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウエハ10に引き込み、こうしてウエハ10表面のパターン（凹部）に堆積されたCF膜の角をArイオンのスパッタエッチング作用により削り取って間口を広げながらCF膜を凹部内に埋め込むことにより成膜を行い、所定の膜厚が得られるまで当該工程を行う。

【0024】以上のプロセスによりSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間に例えば500オングストロームの厚さのSiC膜200が介挿された半導体装置が製造されるが、実際のデバイスを製造する場合には、その後のCF膜に対して所定のパターンでエッチングを行い、溝部に例えばW膜を埋め込んでW配線が形成される。

【0025】このような方法ではSiC膜の成膜工程とCF膜の成膜工程との間に成膜ガスの切換え工程を設け、SiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスを同時に導入しているため、成膜が連続して行われることになる。ここで本発明でいう成膜を連続して行うとは、真空容器内において複数の成膜を行う場合において、成膜ガスを切換える際に、真空容器内において先の成膜ガスの一部のプラズマが発生しているときに、後の成膜ガスを導入することをいう。

【0026】このような成膜ガスの切換え工程を設けることにより、プラズマが安定し、さらにSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との密着性を高めることができるという効果が得られる。実際に上述のプロセスで形成した半導体装置についてセバスチャン法（stud pull）によりSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との密着性を測定したところ、密着力は2.5kpsi以上であることが確認された。

【0027】ここで比較例としてSiO<sub>2</sub>膜上に直接CF膜を成膜したサンプル（比較例1）と、SiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間にSiC膜を設け、これらを従来の方法で形成したサンプル（比較例2）とについて同様に密着性を測定した。この際比較例1、2は上述のプラズマ成膜装置において形成し、比較例1の成膜条件は本実施の形態のCF膜と同様の条件とした。また比較例2はSiC膜の成膜条件を本実施の形態のSiC膜の成膜と同様の条件とし、CF膜の成膜条件を本実施の形態のCF膜の成膜と同様の条件として、SiC膜の成膜が終了してからCF膜の成膜を開始するようにした。

【0028】このようにして形成した比較例1、2のSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間の密着性は、比較例1について1kpsi以下、比較例2について2kpsiであった。これにより本実施の形態の半導体装置は比較例1や比較例2に比べて密着性が高いことが確認されたが、そ

の理由については次のように考えられる。

【0029】つまり本実施の形態では成膜ガスの切換え工程においてSiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスを同時に導入しているため、この工程ではSiのプラズマとCのプラズマとFのプラズマとが存在する。当該工程は例えば1秒程度と短いので前記Siのプラズマ等の量はそれ程多くなく、SiC膜とCF膜とが混成した膜を形成する程ではないが、SiC膜200とCF膜120の界面ではSiC膜200のCとCF膜120のCとの間にも結合ができ（図3（a）参照）、これによりSiC膜200とCF膜120との両方の膜に跨って結合ができるため、両者の間の密着性が高くなると推察される。またSiO<sub>2</sub>膜110とSiC膜200とは同じシリコン系絶縁膜であってもともと密着性が高いので、結果として当該方法ではSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着性が高くなると考えられる。

【0030】一方同じくSiC膜を密着層として用いた比較例2では、SiC膜の成膜工程とCF膜の成膜工程とが分離して行われ、SiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスとが連続して導入されないため、CF膜の成膜時にはSiC膜の成膜ガスはほとんど存在しない状態になっている。このためSiC膜とCF膜との界面では両者の間に結合ができず（図3（b）参照）、これにより本実施の形態の半導体装置に比べてSiC膜とCF膜との間の密着性が低くなり、結果としてSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間の密着性が低くなると考えられる。

【0031】ここで熱酸化法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜や後述する平行平板型プラズマ装置にてゾルーゲル法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜、後述するICPプラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜、平行平板型プラズマ装置にてSiO<sub>2</sub>膜等の様々な手法にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜や窒化シリコン膜、Al、Cu等の下地膜とCF膜との密着性を確認するために、前記SiO<sub>2</sub>膜やAl等の上面に上述のプロセスと同様の条件でSiC膜とCF膜とを連続して成膜したサンプルを作成し、密着性を確認する実験を行ったところ、いずれのサンプルもSiO<sub>2</sub>膜等とCF膜との間の密着性は2.5kpsi以上であることが認められた。なお前記ゾルーゲル法とは、TEOS（テトラエトキシシラン；Si（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O）<sub>4</sub>）のコロイドをエタノール溶液等の有機溶媒に分散させた塗布液を半導体ウエハの表面に塗布し、その塗布膜をゲル化した後乾燥させてSiO<sub>2</sub>膜を得る手法である。

【0032】これにより本実施の形態はSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との組み合わせの他に、窒化シリコン膜とCF膜や、金属とCF膜との間にも適用することができ、この場合においてもこれらの間の密着性を向上させる際に有効であることが確認され、本実施の形態によればCF膜を層間絶縁膜として用いて多層配線プロセスを行ってもシリコン系絶縁膜や金属配線層とCF膜との間で発生

する膜剥がれを抑えることができることが認められた。

【0033】続いて本発明の他の実施の形態について説明する。本実施の形態の半導体装置が上述の半導体装置と異なる点は、 $\text{SiO}_2$ 膜110とCF膜120との間の密着層としてSiC膜200の代わりに、ケイ素と窒素(N)を含む膜例えばシリコンリッチの窒化シリコン膜(以下「SiN膜」という)300を用いたことである。ここでシリコンリッチSiN膜とはNの原子数に対するSiの原子数の比が1以上の窒化シリコン膜をいうが、後述の実験例よりNの原子数に対するSiの原子数の比が1.5以上の窒化シリコン膜を用いることが好ましい。また本発明で用いられる「SiN膜」はSiとNとを成分として含むものであることを意味しており、SiとNとの成分が1対1の割合であることを意味するものではない。

【0034】本実施の形態の半導体装置は、シリコンリッチSiN膜の成膜工程(第1の成膜工程)を行なった後、成膜ガスの切換え工程を行ない、続いてCF膜の成膜工程(第2の成膜工程)を行なうことにより製造される。前記シリコンリッチSiN膜の成膜工程は、上述のプラズマ成膜装置において、高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.2Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、第1の成膜ガスであるシリコンリッチSiN膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>、ガス及びN<sub>2</sub>ガスを夫々200sccm、20sccm、5sccmの流量で導入して例えば15秒程度行われ、この工程では前記電子サイクロトロン共鳴により前記成膜ガスがプラズマ化されて、例えばSiO<sub>2</sub>膜110の上面にシリコンリッチSiN膜300が形成される(図4(a)参照)。

【0035】前記成膜ガスの切換え工程は、上述のプラズマ成膜装置において、高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.2Paとし、Arガスと、SiH<sub>4</sub>、ガス及びN<sub>2</sub>ガスを、第2の成膜ガスであるCF膜の成膜ガス例えばC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスを、夫々200sccm、20sccm、5sccm、30sccm、80sccmの流量で導入して例えば1秒程度行われ、この工程では前記電子サイクロトロン共鳴により前記シリコンリッチSiN膜とCF膜の成膜ガスがプラズマ化される(図4(b)参照)。

【0036】前記CF膜の成膜工程は、上述のプラズマ成膜装置において、高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、Arガス、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを夫々150sccm、80sccm、20sccmの流量で導入して所定の膜厚が得られるまで行われ、この工程では前記成膜ガスがプラズマ化されてシリコンリッチSiN膜300の

上面にCF膜120が形成される(図4(c)参照)。以上のプロセスによりSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間に例えば500オングストロームの厚さのシリコンリッチSiN膜300が介挿された半導体装置が製造される。

【0037】このような方法ではSiN膜300を密着層として用いているが、当該SiN膜300はフッ素の通り抜けを阻止するのでSiO<sub>2</sub>膜110を保護するというメリットがある上、Nの原子数に対するSiの原子数の比が1.5以上のシリコンリッチSiN膜300を密着層として利用しているため、当該シリコンリッチSiN膜300とCF膜120との密着性を高めることができる。

【0038】つまり本発明者はシリコンリッチSiN膜とCF膜との密着性は、シリコンリッチSiN膜のNの原子数に対するSiの原子数の比に依存することを把握しており、例えばこれらの比が異なる種々のシリコンリッチSiN膜の上にCF膜を形成し、両者の間の密着性を測定したところ、図5に示すようにNの原子数に対するSiの原子数の比が高い程両者の間の密着性が高くなることが認められ、Nの原子数に対するSiの原子数の比が1.5以上であれば密着性は2kpsi以上になることが確認されている。

【0039】さらに本実施の形態では密着層の成膜工程とCF膜の成膜工程との間の成膜ガスの切換え工程において、シリコンリッチSiN膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスを同時に導入しているので、SiO<sub>2</sub>膜とCF膜との密着性を高めることができるという効果が得られる。実際に上述のプロセスで形成した半導体装置について上述の同様の方法によりSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着性を測定したところ、密着力は3kpsi以上であることが確認された。ここでシリコンリッチSiN膜のNの原子数に対するSiの原子数の比は1.5とした。

【0040】ここで比較例としてSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間にシリコンリッチSiN膜を設け、従来の方法で形成したサンプル(比較例3)について同様に密着性を測定したところSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との密着力は2kpsiであった。この際比較例3は上述のプラズマ成膜装置において、シリコンリッチSiN膜の成膜条件を本実施の形態のシリコンリッチSiN膜と同様の条件とし、CF膜の成膜条件を本実施の形態のCF膜と同様の条件として、シリコンリッチSiN膜の成膜が終了してからCF膜の成膜を開始するようにした。

【0041】このように本実施の形態で得られた半導体装置では比較例3に比べて密着性を高めることができるが、その理由については次のように考えられる。つまり本実施の形態では、成膜ガスの切換え工程においてシリコンリッチSiN膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスを同時に導入しているので、上述の実施の形態と同様にシリ

コンリッチSiN膜300とCF膜120の界面において両者の間に結合ができ、これにより両者の間の密着性が高くなる上、SiO<sub>2</sub>膜110とシリコンリッチSiN膜300とは同じシリコン系絶縁膜であってもともと密着性が高いので、結果としてSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着性が高くなるためと推察される。

【0042】さらに熱酸化法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜や平行平板型プラズマ装置にてゾルーゲル法を用いて形成されたSiO<sub>2</sub>膜、ICPプラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜、平行平板型プラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜等の様々な手法にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜やSiN膜、Al、Cu等の下地膜とCF膜との密着性を確認するために、前記SiO<sub>2</sub>膜やAl等の下地膜の面に上述のプロセスと同様の条件でシリコンリッチSiN膜とCF膜とを連続して成膜したサンプルを作成し、密着性を確認する実験を行ったところ、いずれもSiO<sub>2</sub>膜等とCF膜との間の密着力は3kpsi以上であることが認められた。

【0043】これにより本実施の形態はSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との組み合わせの他に、SiN膜とCF膜や金属とCF膜との間にも適用することができ、この場合においても両者の間の密着性を向上させる際に有効であることが認められ、シリコン系の絶縁膜や金属配線層とCF膜との間で発生する膜剥がれを抑えることができることが確認された。

【0044】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態の半導体装置が上述の半導体装置と異なる点は、図6に示すようにSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着層400を、シリコンリッチSiN膜410とSiC膜420とをこの順序で積層して形成することである。

【0045】本実施の形態の半導体装置は、例えば上述のプラズマ成膜装置において次のようにして製造される。まず高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.2Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、シリコンリッチSiN膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス及びN<sub>2</sub>ガスとを夫々200sccm、20sccm、5sccmの流量で導入してプラズマ化し、例えばSiO<sub>2</sub>膜110の上面に例えば500

オングストローム程度の厚さのシリコンリッチSiN膜(Nの原子数に対するSiの原子数の比は1.5)410を形成する。

【0046】次いで高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.1Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、SiC膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとを夫々150sccm、30sccm、20sccmの流量で導入してプラズマ化し、シリコンリッチSiN膜410の上面に例え

ば500オングストローム程度の厚さのSiC膜420を形成する。

【0047】続いて高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、CF膜の成膜ガス例えばC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとを夫々150sccm、80sccm、20sccmの流量で導入してプラズマ化し、SiC膜420の上面に所定の厚さのCF膜120を形成する。

【0048】本実施の形態は、本発明者がSiO<sub>2</sub>膜に対してはSiC膜よりもシリコンリッチSiN膜の密着性が良く、CF膜に対してはシリコンリッチSiN膜よりもSiC膜の密着性が高いことを把握していたことにより成されたものであり、SiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間にシリコンリッチSiN膜410とSiC膜420とをこの順序で積層して形成した密着層400を設けているので、SiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着性をかなり高めることができる。実際に上述のプロセスで形成した半導体装置についてSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との密着性を測定したところ、密着力は5~6kpsi以上であることが確認された。

【0049】また比較例としてSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間にSiC膜を設けた構造のサンプル(比較例4)と、SiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間にシリコンリッチSiN膜を設けた構造のサンプル(比較例5)について同様に密着性を測定したところSiO<sub>2</sub>膜とCF膜との間の密着力は、比較例4については2kpsiであってSiO<sub>2</sub>膜とSiC膜との間で膜剥がれが生じ、比較例5については3kpsiであってシリコンリッチSiN膜とCF膜との間で膜剥がれが生じることが確認された。

【0050】この際比較例4は上述のプラズマ成膜装置において、SiC膜の成膜条件を本実施の形態のSiC膜の成膜条件と同じ条件とし、CF膜の成膜条件を本実施の形態のCF膜の成膜条件と同じ条件として形成した。また比較例5は上述のプラズマ成膜装置において、シリコンリッチSiN膜の成膜条件を本実施の形態のシリコンリッチSiN膜の成膜条件と同じ条件とし、CF膜の成膜条件を本実施の形態のCF膜の成膜条件と同じ条件として形成した。

【0051】本実施の形態の半導体装置は、SiO<sub>2</sub>膜110とSiC膜420との間に形成されるSiN膜410のNの原子数に対するSiの原子数の比は限定されず、シリコンリッチSiN膜以外のSiN膜を用いてもよい。さらにシリコンリッチSiN膜410の下地膜はSiO<sub>2</sub>膜110に限らず、例えばNの原子数に対するSiの原子数の比が1以上のシリコンリッチSiN膜や金属でもよい。

【0052】ここで下地膜として熱酸化法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜や平行平板型プラズマ装置にてゾルーゲ

10

20

30

40

50

ル法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜、ICPプラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜、平行平板型プラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜等の様々な手法にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜やNの原子数に対するSiの原子数の比が1.5のシリコンリッチSiN膜や、Al、Cuを用いて、これらの下地膜とCF膜との密着性を確認するために、前記SiO<sub>2</sub>膜やAl等の下地膜の上面に上述のプロセスと同様の条件でシリコンリッチSiN膜とSiC膜とCF膜とを成膜したサンプルを作成し、密着性を確認する実験を行ったところ、いずれもSiO<sub>2</sub>膜等とCF膜との間の密着力は5 kpsi以上であることが認められた。

【0053】このことから本実施の形態はSiO<sub>2</sub>膜以外のシリコン系膜や金属の上面にCF膜を形成する場合にも適用できることが認められ、シリコン系の絶縁膜や金属配線層とCF膜との間で発生する膜剥がれを抑えることができることが確認された。

【0054】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明するが、この実施の形態では、図7に示すように上述の密着層400のシリコンリッチSiN膜410とSiC膜420との間にSiCN膜510を形成して密着層500を形成することに特徴がある。

【0055】このような半導体装置は、例えば上述のプラズマ成膜装置において次のようにして製造される。つまり例えば上述の実施の形態と同様のプロセスでSiO<sub>2</sub>膜110の上面に例えば300オングストローム程度の厚さのシリコンリッチSiN膜(Nの原子数に対するSiの原子数の比は1.5)410を形成する。

【0056】次いで高周波電力を2.4 kW、バイアス電力を0 kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.2 Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、SiCN膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス及びN<sub>2</sub>ガスを夫々所定の流量で導入してプラズマ化し、シリコンリッチSiN膜410の上面に例えば400オングストローム程度の厚さのSiCN膜510を形成する。このSiCN膜はシリコンリッチSiN膜とSiC膜とが混成した膜であり、SiとNとCを含む膜である。

【0057】続いてこのSiCN膜510の上面に、上述の実施の形態と同様のプロセスでSiC膜420を形成し、こうして全体で1000オングストロームの厚さの密着層500を形成する。この後SiC膜420の上面に、例えば上述の実施の形態と同様のプロセスで所定の厚さのCF膜120を形成する。

【0058】このような半導体装置は、密着層500のSiO<sub>2</sub>膜110側をSiO<sub>2</sub>膜との密着性が高いシリコンリッチSiN膜410とし、CF膜120側をCF膜との密着性が高いSiC膜420とすると共に、これらシリコンリッチSiN膜410とSiC膜420との間にSiCN膜510を形成しているため、SiO<sub>2</sub>膜

110とCF膜120との密着性をかなり高めることができる。実際に上述のプロセスで形成した半導体装置について両者の間の密着性を測定したところ、密着力は6.5〜7 kpsi以上であることが確認された。

【0059】このように密着性が高くなる理由については次のように考えられる。つまりシリコンリッチSiN膜410とSiC膜420との間にSiCN膜510を形成することにより、図8に示すようにシリコンリッチSiN膜410とSiCN膜510との境界付近やSiC膜420とSiCN膜510との境界付近にSiとNとの結合やSiとCとの結合が形成され、これらの結合のネットワークを形成しやすい。このためシリコンリッチSiN膜410とSiC膜420との間の密着性が高まり、結果としてSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着性を高めることができると推察される。

【0060】ここでこの半導体装置ではシリコンリッチSiN膜410のNの原子数に対するSiの原子数の比は限定されず、シリコンリッチSiN膜以外のSiN膜を用いてもよい。また下地膜の種類を、熱酸化法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜(熱酸化膜)や平行平板型プラズマ装置にてゾルーゲル法により形成されたSiO<sub>2</sub>膜(TEOS)、ICPプラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜(ICP)、平行平板型プラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜(PE)等の様々な手法にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜や、Nの原子数に対するSiの原子数の比が0.75のSiN膜や、Al、チタン(Ti)、チタナイトライド(TiN)、Alパターン、Cuに変えて、これらの下地膜とCF膜との密着性を確認したところ図9に示す結果が得られた。

【0061】この際前記SiO<sub>2</sub>膜やアルミニウム等の下地膜の上面に上述のプロセスと同様の条件でシリコンリッチSiN膜とSiCN膜とSiC膜とCF膜とを成膜したサンプルを作成して密着性を確認した。また比較例として下地膜の上面に直接CF膜を形成したサンプル(CF膜の成膜条件は上述のプロセスと同様とした)も作成して同様に密着性を確認した。

【0062】本実施の形態の半導体装置では、いずれのサンプルもSiO<sub>2</sub>膜等とCF膜との間の密着力は6 kpsi以上であって、比較例に比べてかなり密着性が高いことが認められた。これにより本実施の形態はシリコン系膜や金属とCF膜との間の密着性を向上させる際に有効であり、この密着層500を用いればシリコン系の絶縁膜や金属配線層とCF膜との間で発生する膜剥がれを抑えることができ、下地膜が例えばNの原子数に対するSiの原子数の比が1以上のシリコンリッチSiN膜や金属の場合にも適用できることが認められた。

【0063】さらに上述の半導体装置について種々の実験を行ったところ、密着層500の厚さが1000オングストロームになると、半導体装置の誘電率が3程度と高くなることが認められたことから、誘電率と密着性と

の観点から前記密着層500の厚さの最適化を図ったところ、例えばシリコンリッチSiN膜510の厚さを150オングストローム、SiCN膜520の厚さを200オングストローム、SiC膜530の厚さを150オングストロームとして、密着層500全体の厚さを500オングストローム程度にすることにより、SiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との密着力を8kpsi程度、誘電率を2.6程度にすることができると認められた。

【0064】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明するが、この実施の形態は上述の密着層500ではSiO<sub>2</sub>膜110とCF膜120との間の密着性がかなり高くなるものの、CF膜の上面に例えばTi層とTiN層とを形成すると、SiC膜とCF膜との間で剥離を生じることが認められたことから成されたものであり、図10に示すように上述の密着層500とCF膜120との間に、SiC膜とCF膜との混合層であるSiとCとFとを含む混合層610を形成することに特徴がある。

【0065】このような半導体装置は、例えば上述のプラズマ成膜装置において次のようにして製造される。つまり例えば上述の実施の形態と同様のプロセスで例えば100オングストローム程度の厚さのシリコンリッチSiN膜(Nの原子数に対するSiの原子数の比は1.5)410と、例えば100オングストローム程度の厚さのSiCN膜510と、例えば100オングストローム程度の厚さのSiC膜420を形成して、密着層500を形成する。

【0066】次に高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、SiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスを夫々150sccm、30sccm、20sccm、80sccmの流量で導入してプラズマ化し、この工程を例えば5秒間行って密着層500の上面に例えば100オングストローム程度の厚さのSiC膜とCF膜の混合層610を形成する。こうして全体で400オングストロームの厚さの密着層600が形成される。

【0067】この後高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、CF膜の成膜ガス例えばC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々150sccm、80sccm、20sccmの流量で導入してプラズマ化し、前記混合層640の上面に例えば250オングストロームの厚さのCF膜120を形成する。

【0068】この工程までを同一のプラズマ成膜装置で行い、次いで別のプラズマ成膜装置において、高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状

をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、CF膜の成膜ガス例えばC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々150sccm、80sccm、20sccmの流量で導入してプラズマ化し、所定の厚さのCF膜120を形成する。

【0069】このような半導体装置は、密着層500とCF膜120との間に前記混合層610を形成することにより密着性をかなり高めることができる。実際に上述のプロセスで形成した半導体装置の上面にTi層とTiN層とを形成して当該半導体装置の密着性を測定したところ、密着力は9kpsiであり、SiC膜420とCF膜120との間の剥離が抑えられることが確認された。

【0070】このように密着性が高くなる理由については次のように考えられる。つまり前記混合層610の成膜工程ではSiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガスとが同時に導入されるので、Si-C結合やC-F結合、Si-F結合等を有するSiとCとFとを含む混合層が形成される。このようにSiC膜とCF膜の両方の成分を含む混合層を形成することにより、SiC膜420と混合層610との境界付近や混合層610とCF膜120との境界付近にSiとCとFとの結合が形成されやすくなり、こうして密着層500とCF膜120との間の密着性が高まり、結果として半導体装置の密着性を高めることができると推察される。

【0071】また本実施の形態では、前記混合層610の上面のCF膜120について250オングストローム程度の厚さまでを同一のプラズマ成膜装置にて形成し、残りの部分は別のプラズマ成膜装置にて形成しているので、次のような利点が得られる。つまりシリコンリッチSiN膜410とSiCN膜510、SiC膜420、SiC膜とCF膜の混合層610の成膜の場合には、例えば各工程が終了する毎に真空容器2内にNF<sub>3</sub>ガスを導入し、当該ガスをプラズマ化して真空容器2内のクリーニング処理を行うようにしている。一方CF膜120の成膜の場合にはクリーニング処理は一般にO<sub>2</sub>ガスを導入して行われる。

【0072】ここでシリコンリッチSiN膜410からCF膜120までを同一のプラズマ成膜装置にて形成するようにすると、NF<sub>3</sub>ガスによるクリーニングとO<sub>2</sub>ガスによるクリーニングを繰り返して行わなければならないが、本実施の形態のようにCF膜を例えば250オングストローム程度と薄くすると、NF<sub>3</sub>ガスによってもクリーニングできる。このため密着層600の成膜からCF膜120の成膜までのクリーニングをNF<sub>3</sub>ガス単独で行うことができるので、クリーニング操作が簡単になり、有効である。

【0073】ここで下地膜として熱酸化法により形成さ

れたSiO<sub>2</sub>膜や平行平板型プラズマ装置にてゾルゲル法にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜、ICPプラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜、平行平板型プラズマ装置にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜等の様々な手法にて形成されたSiO<sub>2</sub>膜やNの原子数に対するSiの原子数の比が1.5のシリコンリッチSiN膜や、Al、Cuを用いて、これらの密着性を確認するために、前記SiO<sub>2</sub>膜やAl等の下地膜の上面に上述のプロセスと同様の条件で密着層600を成膜し、さらにその上面にTi層とTiN層とを形成したサンプルを作成し、密着性を確認する実験を行ったところ、いずれも密着力は9kpsi以上であることが認められ、本実施の形態はシリコン系絶縁膜や金属とCF膜との間の密着性を向上させる際に有効であり、これらの間で発生する膜剥がれを抑えることができることが確認された。

【0074】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明するが、この実施の形態はCF膜の上面にSiN膜を形成した場合に両者の間の密着力が弱く、剥離が生じることがあることから、これを改善するためになされたものである。つまりこの実施の形態の半導体装置は、図11に示すようにCF膜710とSiN膜720との間に、密着層800として、SiC膜とCF膜との混合層810とSiC膜820とSiCN膜830とシリコンリッチSiN膜840とをこの順序で積層して形成することに特徴がある。

【0075】このような半導体装置は例えば次のようにして製造される。例えば上述のプラズマ成膜装置において、高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、CF膜の成膜ガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスとを夫々150sccm、80sccm、20sccmの流量で導入してプラズマ化し、例えば7000オングストロームの厚さのCF膜710を形成する。次いで得られたCF膜に対して425℃で0.5時間アニール処理を行う。

【0076】次に高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、SiC膜の成膜ガスとCF膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとC、F、ガスを夫々150sccm、30sccm、20sccm、80sccmの流量で導入してプラズマ化し、CF膜710の上面に例えば100オングストローム程度の厚さのSiC膜とCF膜の混合層810を形成する。

【0077】次いで高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.1Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、SiC膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとを夫々150scc

m、30sccm、20sccmの流量で導入してプラズマ化し、前記混合層810の上面に例えば100オングストローム程度の厚さのSiC膜820を形成する。

【0078】続いて高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.3Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、SiCN膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス及びN<sub>2</sub>ガスとを夫々200sccm、20sccm、30sccm、5sccmの流量で導入して所定の流量で導入してプラズマ化し、SiC膜820の上面に例えば100オングストローム程度の厚さのSiCN膜620を形成する。

【0079】次に高周波電力を2.4kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.2Paとし、プラズマ生成用ガスである例えばArガスと、シリコンリッチSiN膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス及びN<sub>2</sub>ガスとを夫々200sccm、20sccm、5sccmの流量で導入してプラズマ化し、SiCN膜820の上面に例えば100オングストローム程度の厚さのシリコンリッチSiN膜(Nの原子数に対するSiの原子数の比は1.5)840を形成する。こうして全体で400オングストロームの厚さの密着層800が形成される。

【0080】この後高周波電力を1.5kW、バイアス電力を0kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を360℃、プロセス圧力を0.2Paとし、プラズマ生成用ガスである例えばArガスと、SiN膜の成膜ガス例えばSiH<sub>4</sub>ガス及びN<sub>2</sub>ガスとを夫々200sccm、45sccm、75sccmの流量で導入してプラズマ化し、シリコンリッチSiN膜840の上面に所定の厚さのSiN膜720を形成する。

【0081】このようなプロセスで形成した半導体装置(実施例)と、CF膜の上面にSiN膜を形成した半導体装置(比較例6)について実際に密着性を測定した。ここで比較例6はCF膜とSiN膜とを上述の実施の形態と同様の成膜条件で形成して作成した。この結果実施例の密着力は5kpsiであるのに対し、比較例ではテープテストができないほど密着性が低いことが認められ、本実施の形態によりCF膜710とSiN膜720との間の剥離が抑えられることが確認された。

【0082】次に本実施の形態の他の例について図12により説明する。この例の半導体装置が上述の半導体装置と異なる点は、CF膜710と密着層800との間にCF膜910を形成したことであり、このCF膜910は例えば100オングストロームの厚さであり、例えば上述のプラズマ成膜装置において、高周波電力を2.4kW、バイアス電力を1.5kW、磁場形状をミラー磁界、プロセス温度を400℃、プロセス圧力を0.5Paとし、プラズマ生成用ガス例えばArガスと、CF膜の成膜ガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫

10

20

30

40

50

々150sccm, 80sccm, 20sccmの流量で導入してプラズマ化することにより形成される。

【0083】この例の半導体装置においても実際に密着性を測定したところ、密着力は6.5kpsiであり、CF膜710とSiN膜720との間の剥離が抑えられることが確認された。

【0084】これらの例のようにCF膜とSiN膜との間の密着性を高めることは例えばCF膜のエッチングの点で有効である。つまりCF膜のエッチングにはO<sub>2</sub>ガスがエッチングガスとして用いられるが、通常のレジストはO<sub>2</sub>ガスで灰化されてしまうので、O<sub>2</sub>ガスで灰化されないSiN膜がハードマスクとしてCF膜とレジストとの間に用いられる。この際CF膜とSiN膜との密着性が必要とされ、これらの間の密着性を高くすることによってエッチング精度を高めることができる。

【0085】このように本実施の形態ではCF膜の上にSiN膜等のシリコン系の絶縁膜を形成する場合に密着層を形成することが有効であることが確認されたが、密着層としては上述の実施の形態の半導体装置で用いられた密着層を用いるようにしてもよい。この際密着層400, 500の場合にはCF膜側にSiC膜420が位置し、シリコン系絶縁膜側にシリコンリッチSiN膜410が位置するように、また密着層600の場合にはCF膜側にSiC膜とCF膜の混合層610が位置し、シリコン系絶縁膜側にシリコンリッチSiN膜410が位置するように、夫々の密着層が形成される。

【0086】以上の本発明において、いずれの半導体装置についても、SiO<sub>2</sub>膜等と密着層との間や、密着層とCF膜との間、各密着層を構成する薄膜の間を連続して成膜するようにしてもよく、この場合にはさらに密着性を高めることができる。またいずれの半導体装置についても、SiO<sub>2</sub>膜等の下地膜の上面にCF膜を形成する場合には、密着層とCF膜の一部を同じプラズマ成膜装置で形成し、次いでCF膜の残りの部分を異なるプラズマ成膜装置で形成してもよく、この場合にはクリーニング処理が簡易になるという利点が得られる。

【0087】以上においてCF膜の成膜ガスとしては、CF<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>ガス、C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>ガス等のCとFとの化合物ガスや、CとFのみならずCとFとHを含むガス例えばCHF<sub>3</sub>ガス等、CH<sub>3</sub>ガスやC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ガス等の炭化水素ガスをを用いることができるが、炭化水素ガスの代わりに水素ガスをを用いるようにしてもよい。またSiN膜の成膜ガスとしてはSiH<sub>4</sub>、Cl<sub>2</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスの組み合わせやSiH<sub>2</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスの組み合わせを用いてもよい。

【0088】さらにまた本発明はECRによりプラズマを生成することに限られず、例えばICP(Inductive Coupled Plasma)などと呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界

及び磁界を処理ガスに与える方法などによりプラズマを生成する場合にも適用できる。さらにヘリコン波プラズマなどと呼ばれている例えば13.56MHzのヘリコン波と磁気コイルにより印加された磁場との相互作用によりプラズマを生成する場合や、マグネトロンプラズマなどと呼ばれている2枚の平行なカソードにほぼ平行をなすように磁界を印加することによってプラズマを生成する場合、平行平板などと呼ばれている互いに対向する電極間に高周波電力を印加してプラズマを生成する場合にも適用することができる。

【0089】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、フッ素添加カーボン膜を絶縁膜として用いる半導体装置において、ケイ素を含む絶縁膜や金属の配線層とフッ素添加カーボン膜との間に密着層を設けることにより、ケイ素を含む絶縁膜等とフッ素添加カーボン膜との間の密着性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ成膜装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】本発明方法を説明するための工程図である。

【図3】前記本発明方法の作用を説明するための説明図である。

【図4】本発明方法の他の例を説明するための工程図である。

【図5】シリコンリッチSiN膜の組成と、シリコンリッチSiN膜とCF膜との密着性との関係を示す特性図である。

【図6】本発明の半導体装置の他の実施の形態を示す断面図である。

【図7】本発明の半導体装置のさらに他の実施の形態を示す断面図である。

【図8】前記半導体装置の作用を説明するための説明図である。

【図9】前記半導体装置の密着性の測定結果を示す特性図である。

【図10】本発明の半導体装置のさらに他の実施の形態を示す断面図である。

【図11】本発明の半導体装置のさらに他の実施の形態を示す断面図である。

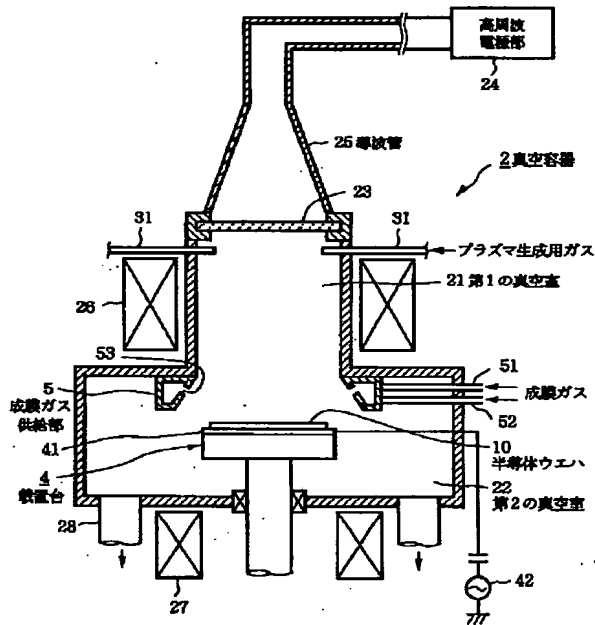
【図12】本発明の半導体装置のさらに他の実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

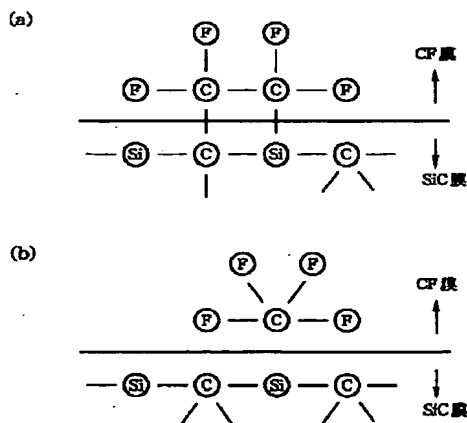
- 10 半導体ウエハ
- 2 真空容器
- 21 第1の真空室
- 22 第2の真空室
- 24 高周波電源部
- 25 導波管
- 26, 27 電磁コイル

21	28	排気管	21	* 110, 710	SiO <sub>2</sub> 膜
31	31	ガスノズル	22	120, 720	CF膜
4	4	載置台		200	SiC膜
42	42	高周波電源部		300	シリコンリッチSiN膜
5	5	成膜ガス供給部	*	400, 500, 600, 700, 900	密着層

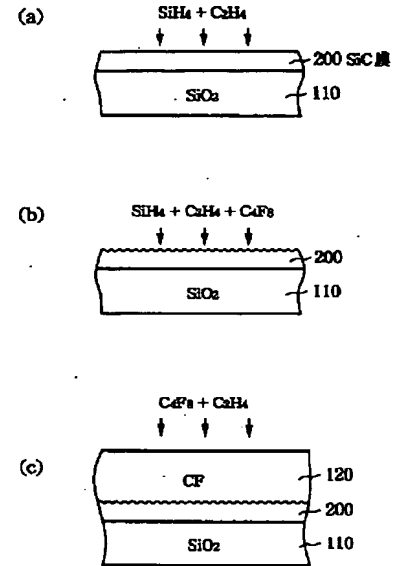
【図1】



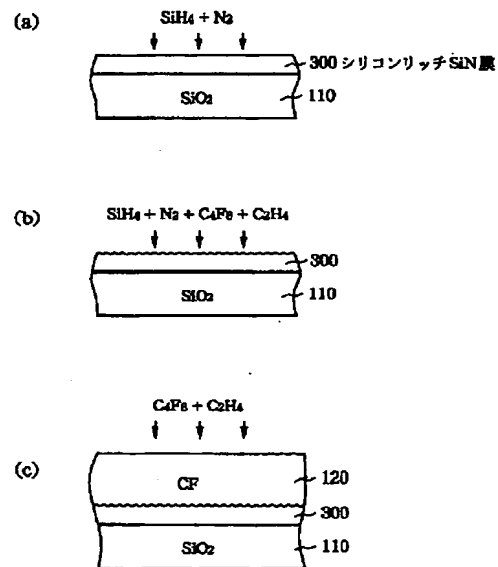
【図3】



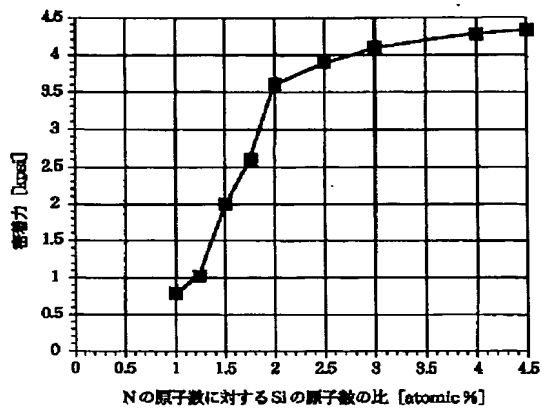
【図2】



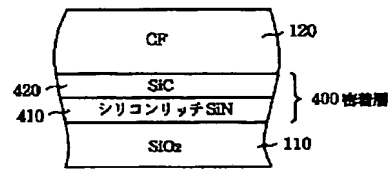
【図4】



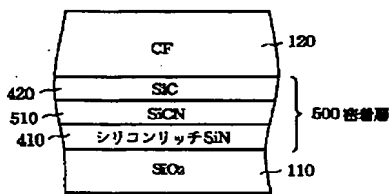
【図5】



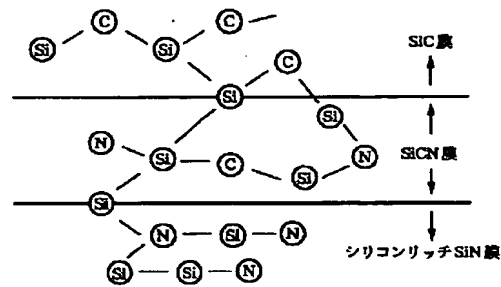
【図6】



【図7】



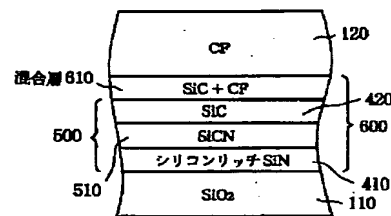
【図8】



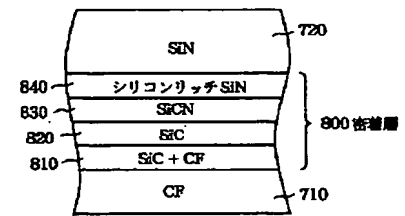
【図9】

下地膜		密着性 (kpsi)	
		実施例	比較例
SiO <sub>2</sub> 膜	熱酸化膜	8	1以下
	TEOS	8	8
	ICP	8	2
	PE	8	2
SiN膜	Al	8	3
	Ti	7	5
	TiN	8	4
	Alパターン	8	3
	Cu	8	1以下

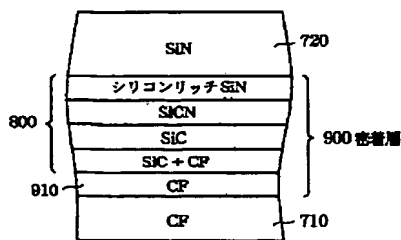
【図10】



【図11】



【図12】



## フロントページの続き

Fターム(参考) 5F033 QQ98 RR01 RR04 RR06 RR11  
RR20 SS01 SS02 SS15 SS19  
TT02 XX12  
5F045 AA10 AB31 AB32 AB33 AC01  
AC02 AC07 AC15 AC16 AD07  
AD08 AE13 AE15 AF03 BB17  
DC53 DP04 EH03 EH17 HA22  
5F058 BA10 BD02 BD04 BD10 BD12  
BD18 BF09 BF23 BF24 BF25  
BF26 BF29 BF46 BJ02